Beiträge

zur

Kenntniss der Thiophengruppe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LAMBERT WEITZ

von Düsseldorf (Rheinpreussen)

Zürich 1884

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0162

Beiträge

zur

Kenntniss der Thiophengruppe

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LAMBERT WEITZ

von Düsseldorf (Rheinpreussen)

Zürich 1884

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Victor Meyer

in Dankbarkeit und Hochachtung

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Jahres 1883/84 im analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn

Professor Dr. VICTOR MEYER

ausgeführt.

Einige diese Arbeit betreffende Mittheilungen finden sich in den »Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft« Bd. XVI, Heft 10, 13, 18 und Bd. XVII, Heft 6.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Victor Meyer, sei an dieser Stelle der tiefgefühlteste Dank für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die freundliche Anregung, die er mir während der Ausführung obiger Arbeit zu Theil werden liess, ausgesprochen.

EINLEITUNG.

Im Wintersemester 1882/83 gelang es Herrn Prof. Dr. Victor Meyer, aus gewöhnlichem Handelsbenzol durch Schütteln desselben mit concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen der Säure und Neutralisation mit Bleicarbonat, das Bleisalz einer Sulfosäure zu gewinnen, welche bei der Destillation ein dem Benzol in physikalischer wie chemischer Beziehung ganz ähnliches, indess schwefelhaltiges Oel[1]) lieferte.

Dieses Oel unterschied sich insofern von dem Benzol, als es, obwohl zur Hälfte aus Benzol bestehend, in einer Kältemischung nicht erstarrte. Von concentrirter Schwefelsäure wurde es unter Bräunung gelöst, nach längerem Stehen unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff aber völlig zersetzt. Mit Ligroin verdünnt, zeigte es die Baeyer'sche Indopheninreaction in ausgezeichneter Weise, während ein auf obige Weise mit concentrirter Schwefelsäure durchgeschütteltes Benzol sich in Bezug auf Indopheninreaction ebenso indifferent wie ein aus Benzoësäure[2]) dargestelltes Benzol verhält.

---

[1]) B. Deutsch chem. Ges. XVI, 1465.

[2]) Aus Harz, Harn oder Toluol; Benzoësäure, nach Merz synthetisch aus Benzol erhalten, liefert ein Benzol, welches ebenfalls die Indopheninreaction gibt.

Herr Professor Dr. Victor Meyer, welcher durch das Entgegenkommen der Herren Bindschedler und Gnehm in Basel in den Stand gesetzt wurde, grössere Mengen dieses Oels zu gewinnen und daraus das reine Thiophen [1]) selbst darzustellen und zu characterisiren, hatte die Güte, mich Untersuchungen über die Gewinnung dieses merkwürdigen Körpers sowie einiger Derivate desselben vornehmen zu lassen.

Vorliegende Arbeit lässt sich in vier Hauptabschnitte eintheilen:

I. Untersuchung eines bei 78—80° siedenden, aus Theer ohne Behandlung mit Säuren dargestellten Benzols.
II. Chlorderivate des Thiophens.
III. Thiophensulfo-Säure.
IV. Thiophensulfin-Säure.

[1]) B. Deutsch. chem. Ges. XVI, 1471.

I.

Untersuchung eines bei 78—80° siedenden, aus Theer, ohne Behandlung mit Säuren dargestellten Benzols.

Die geringe Menge von Thiophen, welche sich im gewöhnlichen, also bei der Fabrication mit Schwefelsäure behandelten Theerbenzol findet, sowie die Wahrscheinlichkeit, dass ein aus Theerdestillaten gewonnenes und nicht mit einer Säure in Berührung gekommenes Benzol reichhaltiger an Thiophen sei, veranlasste mich, eine genaue Untersuchung letztgenannten Theerdestillates vorzunehmen.

Ermöglicht wurde mir dieser Versuch durch das überaus freundliche Entgegenkommen des Herrn Dr. Weyl, Besitzer der Theerdestillation Lindenhof in Mannheim und Hüningen. Herr Dr. Weyl hatte die Güte, Herrn Professor Dr. V. Meyer einige Kilogramme eines bei 78—80° siedenden Benzols zu bereiten, welches nur durch Rektification gereinigt, niemals aber mit einer Säure in Berührung gebracht worden war.

Da es sehr leicht möglich war, dass dem auf obige Weise gewonnenen Theerbenzol Verunreinigungen, Basen etc. beigemengt waren, wodurch die Ausbeute

an Thiophen sich verringern konnte, unternahm ich zuerst einen Vorversuch, um zu erfahren, ob sich diese Beimengungen durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure dem Rohöl entziehen lassen.

Zu diesem Behufe wurden 100 ccm. des Rohbenzols mit 25 ccm. verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, die salzsaure Lösung abgeschieden und auf dem Wasserbade eingedampft. Es resultirte nur eine sehr geringe Menge einer schwarzen harzigen Masse. Eine vorherige Behandlung des Rohöls mit verdünnter Salzsäure erwies sich demnach als überflüssig.

Von derselben Substanz wurden dann 500 ccm. mit 50 ccm. concentrirter Schwefelsäure so lange anhaltend durchgeschüttelt, bis eine Probe des oben schwimmenden Benzols die Indopheninreaction nicht mehr gab.

Letzteres erfolgte nach etwa zweistündigem Schütteln.

Die schwefelsaure Lösung wurde vom Benzol getrennt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Die so erhaltene, braungefärbte und mit harzigen Bestandtheilen verunreinigte saure, wässerige Lösung wurde mit Bleicarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft.

Es hinterblieb eine schwarze, pechartige Masse, die sich wegen Klebrigkeit nicht zerreiben liess; dieselbe wurde in Wasser gelöst, das Blei durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und die Lösung vom Niederschlag abfiltrirt.

Das ziemlich eingeengte Filtrat der freien Sulfosäure wurde nun aus einem Kolben destillirt.

Bei der Destillation des so gewonnenen Oels fand ich in der zwischen 80—90° siedenden Fraction das gewünschte Thiophen. Das rohe Destillat wurde zur Reinigung unter Abkühlung vorsichtig bis zur alkalischen Reaction mit Kali versetzt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Zur weiteren Reinigung wurde das erhaltene Produkt einer nochmaligen Destillation unterworfen. Die Ausbeute an Rohthiophen, welche ich so erhielt, war indessen geringer als die, welche aus einem der angewandten Materialmenge gleichen Quantum gewöhnlichen Benzols erhalten wird.

Wie nun schon dieser Versuch zeigt, ist das aus der Fabrik von Herrn Dr. Weyl erhaltene, vorher mit keiner Säure behandelte Theerbenzol durchaus nicht reichhaltiger an Thiophen als das gewöhnliche reinste Benzol des Handels.

Eine noch sicherere Bestätigung dieses Ergebnisses liefern die quantitativen Schwefelbestimmungen des Dr. Weyl'schen Productes.

Zu dem Zwecke wurden je zwei Parallel-Analysen nach folgender von V. Meyer vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung des Schwefels im Handelsbenzol vorgenommen.

50 gr. des Weyl'schen Productes wurden (damit sich kein Benzol verflüchtige bei 0°) nach und nach mit 200 gr. schwefelfreier, rauchender Salpetersäure vermischt und in einem Kolben, der an einen aufgerichteten Kühler angeschmolzen war, fünf Tage lang in einem Wasserbade erhitzt. Dann wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, das Nitrobenzol im Scheide-

trichter unter mehrfachem Nachwaschen mit destillirtem Wasser entfernt, die Flüssigkeit noch einmal mit Aether geschüttelt und dann, stets unter sorgfältigem Nachspühlen und Waschen, in eine Schale gebracht. Darauf wurde zur Trockne verdampft und der geringe Rückstand in einem Silbertigel mit dem fünffachen Gewichte chemisch reiner Soda und dem zweifachen Gewichte chemisch reinem Kaliumnitrat geschmolzen, endlich die Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat bestimmt. Eine zweite Analyse wurde ganz in der gleichen Weise ausgeführt.

Da nun beim analytischen Arbeiten mit so grossen Massen Spuren von Schwefelsäure aus fremder Quelle nicht ganz auszuschliessen sind, so wurden noch zwei weitere Analysen in genau derselben Weise vorgenommen, bei denen nur der Zusatz von Benzol unterblieb.

Die obigen Analysen lieferten folgende Resultate:

a) Schwefelgehalt des Benzols.

I. 50 gr. Benzol gaben 0,585 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0803 gr. Schwefel.

II. 50 gr. Benzol gaben 0,6145 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0844 gr. Schwefel.

b) Bestimmung des etwaigen Schwefelgehaltes der mit den gleichen Reagentien (wie oben) behandelten, rauchenden Salpetersäure.

I. 200 gr. rauchende Salpetersäure gaben 0,096 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,013 gr. Schwefel.

II. 200 gr. rauchende Salpetersäure gaben 0,080 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,011 gr. Schwefel.

Mittlerer Schwefelgehalt der Reagentien: 0,012 gr.

Demnach beträgt die wahre Schwefelmenge im Theerbenzol:

I. 0,0803 — 0,012 = 0,0683 gr. Schwefel.
II. 0,0844 — 0,012 = 0,0724 gr. Schwefel.

Gefunden:	Schwefel in Procenten:
I.	II.
0,136	0,145

Es zeigt sich also, dass die Behandlung der Theeröle mit Schwefelsäure, wie sie in der Fabrication geschieht, denselben wohl Basen und Harze, nicht aber Thiophen entzieht.

Das Theerbenzol des Handels bleibt also zur Zeit das geeignetste Material zur Gewinnung von Thiophen.

Darstellung von Rohthiophen.

Was die Gewinnung desselben aus dem hierzu dienenden rohen thiophensulfosauren Blei betrifft, so möchte ich Folgendes bemerken:

Bei der Destillation des rohen Bleisalzes aus gläsernen Retorten wurden letztere, wenn nicht während der Operation, so doch meistens nach einmaligem Gebrauch unverwendbar. Ich versuchte desshalb das feingepulverte Gemisch des thiophensulfosauren Bleisalzes und Salmiak aus einer gewöhnlichen eisernen Röhre zu destilliren. Diese Methode erwies sich als sehr zweckmässig; denn einerseits brauchte man der Destillation, wenn dieselbe einmal begonnen hatte, fast keine weitere Aufmerksamkeit zu schenken und anderseits gelangte man durch mässiges Erhitzen zu einer durchschnittlich besseren Ausbeute. Das Destillat wurde dann weiter, wie von V. Meyer beschrieben, verarbeitet [1]). Während die bisherige Methode nur 8,9 % an Ausbeute ergab, erhielt ich nunmehr bis zu 11,5 % des angewandten Bleisalzes.

Eine Analyse des so gewonnenen Rohthiophens lieferte folgende Resultate:

[1]) B. Deutsch. chem. Ges. XVI, 1468.

I. 0,1252 gr. Substanz lieferten nach Extrahirung 0,1842 gr. SO_4 Ba, entsprechend 0,0253 gr. Schwefel.

II. 0,1275 gr. Substanz lieferten nach Extrahirung 0,1918 gr. SO_4 Ba, entsprechend 0,0263 gr. Schwefel.

Gefunden:

	I.	II.
S	20,21 %	20,62 %

Da nun 38 % Schwefel 100 gr. reinem Thiophen entsprechen, so enthält mein Rohthiophen 54 % reines Thiophen.

Die Schwefelbestimmungen wurden nach der Carius'schen Methode, mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren, bei 300°, ausgeführt.

II.

Chlorderivate des Thiophens.

a) Chlorirung des Rohthiophens.

V. Meyer theilte in einer früheren Abhandlung [1]) mit, dass durch langsames Zugeben von Brom zu Rohthiophen leicht die chemisch reinen Bromderivate erhalten werden. Auf analogem Wege versuchte ich, durch Einleiten von feuchtem Chlorgas in Rohthiophen zu den entsprechenden Chlorderivaten zu gelangen. Zu diesem Zwecke leitete ich durch etwa 20 ccm. Rohthiophen eine Stunde lang einen lebhaften Chlorstrom.

Da die Flüssigkeit sich stark erwärmte, wurde dieselbe mit Eiswasser gekühlt.

Das Einwirkungsproduct wurde hierauf mit alkoholischem Kali behandelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation der so erhaltenen braungefärbten Flüssigkeit gingen ungefähr zwei Drittel derselben zwischen 80—90° über; offenbar noch unangegriffenes Benzol und Thiophen.

Aus dem Rest waren nach mehrmaligem Fractioniren zwei bei 130° und 170° (uncorr.) siedende Fractionen zu gewinnen.

[1]) B. Deutsch. chem. Ges. XVI, 1469.

Die so gewonnenen Körper bildeten klare, stark lichtbrechende Oele.

Das bei 130° siedende Oel erwies sich als

Monochlorthiophen.

Eine Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

I. 0,1530 gr. Substanz gaben 0,2965 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,0407 gr. Schwefel.

II. 0,124 gr. Substanz gaben 0,1532 gr. Ag Cl, entsprechend 0,0378 Cl.

Berechnet für C_4H_3ClS:	Gefunden:
S 27,02 %	26,6 %
Cl 29,80 %	30,48 %

Bichlorthiophen.

Eine Analyse des bei 170° siedenden Körpers ergab:

I. 0,1108 gr. Substanz gaben 0,1667 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0229 gr. Schwefel.

II. 0,1154 gr. Substanz gaben 0,2182 gr. Ag Cl, entsprechend 0,0538 Cl.

Berechnet für $C_4H_2Cl_2S$:	Gefunden:
S 20,94 %	20,66 %
Cl 46,33 %	46,62 %

Sowohl das Mono- wie das Bichlorsubstitutionsproduct bilden in ihren äussern Eigenschaften den entsprechenden Chlorbenzolen ganz ähnliche Körper;

sie sind schwere Oele, deren Geruch dem der Chlorbenzole gleicht. Die Indopheninreaction gaben dieselben äusserst schön.

b) Darstellung von Tetrachlorthiophen.

Hierzu benutzte ich Dibromthiophen [1]), das sich ja so leicht rein und frei von Phenylverbindungen erhalten lässt und das ich gerade vorräthig hatte. Man kann auch ebenso gut die bei der Fractionirung desselben erhaltenen Nebenfractionen verwenden. Ich leitete durch das Bromid bis zur vollständigen Austreibung des Broms einen starken Chlorstrom.

Da sich das Product unter Entwicklung von Bromdämpfen ziemlich erwärmte, so wurde es ebenfalls mit Eiswasser gekühlt.

Das Reactionsproduct wurde mit alkoholischem Kali längere Zeit gekocht, um Additionsproducte zu zerstören und mit Wasser gewaschen.

Hierbei resultirte eine dunkle Flüssigkeit; dieselbe wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers wurde die schwer bewegliche, dunkelbraune Flüssigkeit destillirt. Bei der Destillation zeigte sich bis 200° fast gar kein Vorlauf; bis 245° ging das ganze Product als klares, schweres Oel über.

Die über 215° siedenden Fractionen krystallisiren gleich nach dem Erkalten in wunderschönen, langen Nadeln, ganz ähnlich dem Tetrabromthiophen, aus.

[1]) B. Deutsch. chem. Ges. XVI, 1469.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Krystalle chemisch rein; als solche bilden sie ganz weisse, lange, atlasglänzende Spiesse, die bei 36° schmelzen.

Eine Analyse ergab:

I. 0,212 gr. Substanz gaben 0,2220 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0305 gr. Schwefel.

II. 0,2420 gr. Substanz gaben 0,6277 gr. AgCl, entsprechend 0,1552 Cl.

Berechnet für C_4Cl_4S:	Gefunden:
S 14,41 %	14,38 %
Cl 63,96 %	64,04 %

III.

Thiophensulfosäure.

Die von V. Meyer und Kreis bereits dargestellte, indessen nicht näher untersuchte Thiophensulfosäure unterzog ich durch Darstellung verschiedener Derivate einer eingehenden Untersuchung in Bezug auf ihre Analogie mit der Benzolsulfosäure. V. Meyer und Kreis haben ausschliesslich das Amid der Säure analysirt, einige andere Derivate nur qualitativ characterisirt. Salze haben sie noch nicht beschrieben.

Die freie Thiophensulfosäure gewann ich auf die von V. Meyer zur Darstellung des chemisch reinen Thiophens angegebene Weise [1]). Sie ist hygroskopisch und stark sauer.

Derivate der Thiophensulfosäure.

Natriumsalz:

$C_4 H_3 S-SO_3 Na + 1$ aq.

Thiophensulfosaures Blei wurde mit der äquivalenten Menge Natroncarbonat, beide in wässeriger Lösung, versetzt und vom Bleicarbonat abfiltrirt. Die

[1]) B. Deutsch. chem. Ges. XVI, 1471.

Lösung des thiophensulfosauren Natriums liess ich im Vacuum über Schwefelsäure auskrystallisiren. Nachdem sich das Salz zum grössten Theil in weissen, glänzenden Blättchen ausgeschieden hatte, wurde es auf einem kleinen Filter vermittelst der Saugpumpe von noch vorhandener Mutterlauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst, über Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

I. 0,4436 gr. Substanz gaben 0,167 gr. $SO_4 Na_2$, entsprechend 0,0541 gr. Na.

II. 0,4297 gr. Substanz gaben 0,0370 gr. $H_2 O$.

	Berechnet	Gefunden:
für $C_4 H_3 S-SO_3 Na + H_2 O$:		
Na	11,27 %	11,11 %
$H_2 O$	8,82 %	8,61 %

Barytsalz:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_3 S-SO_3 \\ C_4 H_3 S-SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 3 H_2 O$$

Die freie Thiophensulfosäure wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, von überschüssigem Baryumcarbonat abfiltrirt und weiter wie das Natriumsalz behandelt.

Das Barytsalz krystallisirt in Warzen und ist in Wasser leicht löslich.

Eine Analyse ergab:

I. 0,2098 gr. Substanz gaben 0,1058 gr. $Ba SO_4$, entsprechend 0,0622 gr. Ba.

II. 0,2370 gr. Substanz gaben 0,0245 gr. $H_2 O$.

Berechnet für		Gefunden:
$C_4 H_3 S-SO_3$ > Ba + 3 $H_2 O$:		
Ba	26,50 %	26,54 %
$H_2 O$	10,44 %	10,33 %

Silbersalz:

$C_4 H_3 S-SO_3 Ag + 3 H_2 O$

Silbercarbonat wurde zu freier Thiophensulfosäure gesetzt, so lange man noch ein Aufschäumen erkennen konnte; die Lösung des Silbersalzes wurde hierauf von überschüssigem Silbercarbonat in eine Krystallisirschale abfiltrirt und bei Abschluss des Lichtes im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen.

Das thiophensulfosaure Silber krystallisirt in weissen Blättchen, die sich bald am Licht schwärzen.

Das Salz erwies sich in der weiteren Behandlung als so stark hygroskopisch und zugleich in der Wärme so unbeständig, dass von einer directen Wasserbestimmung Abstand genommen werden musste; es wurde daher in einem Trockengläschen bis zum constanten Gewicht im Exsiccator gelassen und hierauf der Silbergehalt wie gewöhnlich bestimmt.

Analyse:

0,966 gr. Substanz gaben 0,424 gr. Ag Cl, entsprechend 0,3191 gr. Ag.

Berechnet für		Gefunden:
$C_4 H_3 S-SO_3 Ag + 3 H_2 O$:		
Ag	33,23 %	33,03 %

Bleisalz:

$$\begin{matrix} C_4\,H_3\,S-SO_3 \\ C_4\,H_3\,S-SO_3 \end{matrix}\Big\rangle Pb + H_2\,O$$

Zur Darstellung des reinen Bleisalzes verwandte ich das durch Sättigen der rohen Sulfosäure mit Bleicarbonat gewonnene thiophensulfosaure Blei. Das Salz wurde in Wasser gelöst, die Lösung von Unreinigkeiten abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt.

Im lufttrockenen Zustande zeigt das Salz kaum erkennbar krystallinische Form; es ist in Wasser leicht löslich und stark hygroskopisch.

Analyse:

I. 0,2898 gr. Substanz gaben 0,1652 gr. $PbSO_4$, entsprechend 0,1128 gr. Pb.

II. 2,3435 gr. Substanz gaben 0,0925 gr. H_2O.

Berechnet für $\begin{matrix} C_4\,H_3\,S-SO_3 \\ C_4\,H_3\,S-SO_3 \end{matrix}\Big\rangle Pb + H_2\,O$:		Gefunden:
Pb	37,56 %	37,61 %
H_2O	3,2 %	3,8 %

Calciumsalz:

$$\begin{matrix} C_4\,H_3\,S-SO_3 \\ C_4\,H_3\,S-SO_3 \end{matrix}\Big\rangle Ca$$

Dasselbe wurde auf die übliche Weise durch Neutralisation der freien Thiophensulfosäure mit Calciumcarbonat bereitet. Trotz wochenlangem Stehen

im Exsiccator wurde dasselbe nicht gewichtsconstant und musste daher von einer Wasserbestimmung abgesehen werden. Das Calciumsalz krystallisirt in schönen weissen Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Die Metallanalyse in dem bei 130° getrockneten Salze ergab:

0,1545 gr. Substanz gaben 0,0565 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,0166 gr. Ca.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_4H_3S-SO_3)_2Ca$:	
Ca 10,92 %	10,74 %

Thiophensulfochlorid:

$C_4H_3S-SO_2Cl$

5 gr. gepulvertes und wohlgetrocknetes thiophensulfosaures Natrium wurden mit einem Viertel mehr als der theoretischen Menge Phosphorchlorid verrieben, bis die Masse flüssig geworden. Nachdem ich das meiste Phosphoroxychlorid verjagt hatte, brachte ich die Substanz in Eiswasser und extrahirte nach einiger Zeit das Thiophensulfochlorid mit Aether.

Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und mit Thierkohle behandelt; nach dem Verdampfen erhielt ich das Thiophensulfochlorid — das V. Meyer und Kreis schon erwähnt, aber nicht analysirt haben — als ein klares, schweres Oel in reinem Zustande. Sein Geruch ist von dem des Benzol-

sulfochlorids nicht zu unterscheiden, es siedet ebenfalls wie letzteres unter Zersetzung über 200°. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,3535 gr. Substanz lieferten 0,2746 Ag Cl, entsprechend 0,0678 gr. Cl.

Berechnet für $C_4 H_3 S-SO_2 Cl$:	Gefunden:
Cl 19,40 %	19,18 %

Festes Thiophensulfochlorid:

$C_4 H_3 S-SO_2 Cl$

Es erübrigt nur noch, eine merkwürdige Beobachtung über die Krystallisation des flüssigen Thiophensulfochlorids mitzutheilen. Bei niedriger Temperatur hatten sich nach längerem Stehenlassen des flüssigen Chlorids ein Mal am Boden des Gefässes überaus schöne Krystalle abgesetzt.

Dieselben hatten einen Schmelzpunkt von 28°, siedeten und sublimirten ohne jegliche Zersetzung. Die Krystalle waren in kaltem wie in warmem Wasser unlöslich, in letzterem bildeten sie schwere Oeltröpfchen.

Da ich leider nur sehr wenig von diesen Krystallen erhalten hatte und sich auch keine neuen mehr aus dem flüssigen Chlorid ausscheiden wollten, musste ich von einer weiteren Untersuchung des Körpers abstehen.

Eine Schwefel- und Chlorbestimmung ergaben folgende Resultate:

I. 0,1022 gr. Substanz lieferten 0,2605 gr. Ba SO_4, entsprechend 0,0357 gr. Schwefel.

II. 0,083 gr. Substanz lieferten 0,0675 gr. Ag Cl, entsprechend 0,0167 gr. Cl.

	Berechnet für $C_4 H_3 S-SO_2 Cl$:	Gefunden:
S	35,06 %	34,93 %
Cl	19,45 %	20,12 %

Wegen vollständigen Mangels an Substanz konnte keine zweite Chlorbestimmung vorgenommen werden; indessen dürften bereits obige Resultate genügen, um zu zeigen, dass die Krystalle dieselbe Zusammensetzung wie Thiophensulfochlorid haben. Ob es sich um eine besondere Modification oder aber um den Körper in absolut reinem Zustande handelt, möchte ich unentschieden lassen.

Silbersalz des Thiophensulfamids:

$C_4 H_3 S-SO_2 NH Ag$

Das von V. Meyer und Kreis beschriebene Thiophensulfamid wurde in Alkohol gelöst, mit der theoretischen Menge Silbernitratlösung versetzt und zur Fällung des Silbersalzes bis zur vollständigen Ausscheidung desselben vorsichtig Ammoniaklösung zugegeben. Es fiel ein Niederschlag perlmutterglänzender Schuppen. Nachdem er sorgfältig ausgewaschen war, wurde er im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz stellt einen schönen weissen, krystallinischen Körper dar.

Analyse:

0,2346 gr. Substanz gaben 0,124 gr. Ag Cl, entsprechend 0,0933 gr. Ag.

Berechnet	Gefunden:
für $C_4 H_3 S-SO_2 NH Ag$:	
Ag 40,00 %	39,77 %

Thiophensulfanilid:

$$C_4 H_3 S-SO_2-N\begin{matrix}H\\C_6 H_5\end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben brachte ich bei gewöhnlicher Temperatur 2 gr. Anilin zu 1 gr. Thiophensulfochlorid und liess das Gemisch einige Stunden stehen. Nachdem die Einwirkung, welche unter Wärme-Entwicklung erfolgt, vorüber war, wurde das Anilid — roh eine ölartige Substanz — mit Aether ausgezogen und nach dem Verdampfen des letzteren in verdünntem Alkohol gelöst. Aus diesem krystallisirt dasselbe in schönen Nadeln und ist nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein. Es schmilzt bei 96° und lässt sich nicht sublimiren.

Analyse:

0,1368 gr. Substanz gaben 0,2660 gr. $Ba SO_4$, entsprechend 0,0365 gr. Schwefel.

Berechnet für	Gefunden:
$C_4 H_3 S-SO_2-N\begin{matrix}H\\C_4 H_5\end{matrix}$:	
S 26,77 %	26,68 %

Aethyläther der Thiophensulfosäure:

$C_4 H_3 S - SO_2 - O - C_2 H_5$

Zu ganz reinem, frisch dargestellten Natriumalkoholat wurde langsam die theoretische Menge Thiophensulfochlorid zugegeben und das Gemenge einige Zeit sich selbst überlassen.

Die Einwirkung des Sulfochlorids erfolgt unter bedeutender Wärme-Entwicklung.

Das Reactionsproduct wurde dann mit Wasser behandelt, mit Aether ausgezogen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers erhielt ich den gewünschten Körper als ein gelbliches Oel. Zur vollständigen Trocknung wurde derselbe längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure gelassen und dann analysirt. Der so erhaltene Aethyläther der Thiophensulfosäure hat ähnlich dem entsprechenden Benzolkörper einen schwach weinartigen Geruch.

Die Analyse ergab:

0,2465 gr. Substanz lieferten 0,5977 gr. $Ba SO_4$, entsprechend 0,0820 gr. Schwefel.

Berechnet für $C_4 H_3 S - SO_2 - O - C_2 H_5$:	Gefunden:
S 33,33 %	33,26 %

IV.

Thiophensulfinsäure:

$C_4 H_3 S - SO_2 H$

Thiophensulfochlorid wurde in mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und durch allmäligen Zusatz von Zinkstaub, unter steter Abkühlung, in das Zinksalz der Thiophensulfinsäure verwandelt.

Nachdem das Reactionsproduct breiig geworden und den characteristischen Geruch nach Sulfochlorid nicht mehr zeigte, wurde die Masse bis zur Entfernung der alkoholischen Chlorzinklösung auf einem Filter mit Wasser gewaschen; der Rückstand, ein Gemenge von thiophensulfinsaurem Zink und überschüssigem Zinkstaub, wird in Wasser suspendirt und das Zinksalz vermittelst einer Sodalösung in das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz umgesetzt. Das Natronsalz wurde dann vom überschüssigen Zinkstaub und Zinkcarbonat abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt, nach dem Erkalten mit Salzsäure die Sulfinsäure ausgefällt und mit Aether extrahirt.

Die freie Sulfinsäure stellte nach dem Verdampfen des Aethers ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, welches stark saure Reaction zeigte und im Vacuum über Schwefelsäure zu schönen Nadeln erstarrte. Die Säure

aus irgend einer Flüssigkeit umzukrystallisiren gelang mir bis jetzt nicht, überhaupt zeichnet sich dieselbe durch eine grosse Unbeständigkeit aus. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; die Indopheninreaction gibt die Säure in prachtvoller Weise. Die Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 67°.

Die Ausbeute an freier Sulfinsäure war ziemlich gering. Eine Analyse ergab:

0,0975 gr. Substanz lieferten 0,3065 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0420 gr. Schwefel.

Berechnet für $C_4H_3S-SO_2H$:	Gefunden:
S 43,24 %	43,07 %

Derivate der Thiophensulfinsäure.

Silbersalz:

$C_4H_3S-SO_2Ag$

Die freie, krystallinische Sulfinsäure wurde mit Ammoniak neutralisirt und hierauf eine concentrirte Silbernitratlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Silbersalzes zugegeben. Das so gewonnene Salz stellt nach dem Trocknen einen schönen, weissen, krystallinischen Körper dar.

Analyse:

0,0935 gr. Substanz gaben 0,0525 gr. Ag Cl, entsprechend 0,0395 gr. Ag.

Berechnet für $C_4H_3S-SO_2Ag$:		Gefunden:
Ag	42,35 %	42,24 %

Baryumsalz:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3S-SO_2 \\ C_4H_3S-SO_2 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O$$

Das Barytsalz wurde auf die übliche Weise durch Neutralisation der in Wasser gelösten Sulfinsäure mit Baryumcarbonat gewonnen.

In reinem Zustande bildet das Salz einen schönen weissen, blättrig krystallinischen Körper, der in Wasser leicht löslich ist.

Analyse:

I. 0,3081 gr. Substanz gaben 0,1660 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0976 gr. Schwefel.

II. 0,3237 gr. Substanz gaben 0,0246 gr. H_2O.

Berechnet für $\left.\begin{matrix} C_4H_3S-SO_2 \\ C_4H_3S-SO_2 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O$:		Gefunden:
Ba	29,33 %	29,22 %
H_2O	7,7 %	7,6 %

Zinksalz:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3S-SO_2 \\ C_4H_3S-SO_2 \end{matrix}\right\rangle Zn + 3H_2O$$

Das rohe Salz wurde auf die bereits bei der Darstellung der Sulfinsäure beschriebene Weise gewonnen.

Isolirt wurde dasselbe in der Art, dass das Gemisch von thiophensulfinsaurem Zink mit siedendem Wasser ausgezogen wurde. Nachdem der wässerige Auszug auf dem Wasserbade genügend eingeengt war, krystallisirte das Salz in schönen weissen Blättchen; dasselbe ist in Wasser ziemlich löslich.

Analyse:

I. 0,097 gr. Substanz gaben 0,0217 gr. Zn O, entsprechend 0,0174 gr. Zn.

II. 0,1143 gr. Substanz gaben 0,0148 gr. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden:
$\left.\begin{matrix} C_4H_3S-SO_2 \\ C_4H_3S-SO_2 \end{matrix}\right\rangle Zn + 3\,H_2O$:		
Zn	15,73 %	15,58 %
H_2O	13,07 %	12,94 %

Wie alle bisher bekannten Thiophenderivate, zeigen auch die hier beschriebenen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen. Aber sie sind dadurch characterisirt, dass sie, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, die tiefblaue Farbe der Indopheninlösung annehmen. Die Ausbeute ist in vielen Fällen, namentlich bei der Thiophensulfinsäure und ihren Derivaten, eine sehr geringe.

Zusammenfassung.

Die Resultate voriger Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

I. Die übliche Fabricationsmethode des Theerbenzols entzieht demselben kein Thiophen.

II. Durch Chloriren von Thiophen lassen sich Mono-, Di- und Tetrachlorthiophen rein erhalten.

III. Thiophensulfosäure und

IV. Thiophensulfinsäure sind gut characterisirte Säuren, welche sowohl selbst, wie in ihren Derivaten, den entsprechenden Benzolverbindungen ähnlich sind.

Zusammenstellung der in vorstehender Arbeit beschriebenen Körper.

Monochlorthiophen	$C_4 H_3 Cl S$
Bichlorthiophen	$C_4 H_2 Cl_2 S$
Tetrachlorthiophen	$C_4 Cl_4 S$
Thiophensulfosaures Natrium	$C_4 H_3 S - SO_3 Na + H_2 O$

Thiophensulfosaures Baryum	$\begin{matrix} C_4 H_3 S-SO_3 \\ C_4 H_3 S-SO_3 \end{matrix} \Big\rangle Ba + 3 H_2 O$
Thiophensulfosaures Silber	$C_4 H_3 S-SO_3 Ag + 3 H_2 O$
Thiophensulfosaures Blei	$\begin{matrix} C_4 H_3 S-SO_3 \\ C_4 H_3 S-SO_3 \end{matrix} \Big\rangle Pb + H_2 O$
Thiophensulfosaures Calcium	$\begin{matrix} C_4 H_3 S-SO_3 \\ C_4 H_3 S-SO_3 \end{matrix} \Big\rangle Ca$
Flüssiges Thiophensulfochlorid	$C_4 H_3 S-SO_2 Cl$
Festes Thiophensulfochlorid	$C_4 H_3 S-SO_2 Cl$
Thiophensulfamid-Silber	$C_4 H_3 S-SO_2 NH Ag$
Thiophensulfanilid	$C_4 H_3 S-SO_2 N \begin{matrix} H \\ C_6 H_5 \end{matrix}$
Thiophensulfosäure-Aethyläther	$C_4 H_3 S-SO_2-O-C_2 H_5$
Thiophensulfinsäure	$C_4 H_3 S-SO_2 H$
Thiophensulfinsaures Silber	$C_4 H_3 S-SO_2 Ag$
Thiophensulfinsaures Baryum	$\begin{matrix} C_4 H_3 S-SO_2 \\ C_4 H_3 S-SO_2 \end{matrix} \Big\rangle Ba + 2 H_2 O$
Thiophensulfinsaures Zink	$\begin{matrix} C_4 H_3 S-SO_2 \\ C_4 H_3 S-SO_2 \end{matrix} \Big\rangle Zn + 3 H_2 O$